

Výsledky pilotní studie sledování trihalogenmethanů ve vodě veřejných bazénů

Hana Jeligová, Filip Kotal, František Kožíšek,
Lenka Bendakovská
Státní zdravotní ústav Praha

*Konference „Hydroanalytika 2019“
Hradec Králové, 17. – 18. září 2019*

Rizika spojená s koupáním v umělých bazénech

- Přítomnost osob ve vodě bazénu ⇒ **kontinuální vnos mikroorganismů** a riziko infekce ⇒ u upravovaných vod nutnost **kontinuální dezinfekce** a s ní spojená tvorba VPD
- Potlačování mikrobiologické kontaminace a rizika zvýšenou dezinfekcí ⇒ nárůst kontaminace a rizika chemického a naopak
- V praxi – udržování **optimální rovnováhy** (proměnlivá zátěž z koupajících se osob x regulační faktory provozovatele bazénu), aby suma obou rizik byla přijatelná

Nástroje k řízení rizik

- Regulace návštěvnosti, technická opatření (řádné ředění vody ředící vodou, dokonale fungující úprava)
- **Nejdůležitější** diagnostická pomůcka pro **posouzení zátěže** bazénu po stránce mikrobiologické, senzorické, chemické – **kontrola kvality bazénové vody** dle hyg. požadavků na koupaliště a sauny **vyhlášky č. 238/2011 Sb. – 14 ukazatelů – sledovány v různé četnosti**
- **Vázaný chlor** – hlavní orientační **ukazatel obsahu vedlejších produktů dezinfekce (VPD)**, především **chloraminů** – limitní hodnota **0,3 mg/l**
- V bazénové vodě i **jiné VPD – THM** a haloctové kyseliny – **nejsou sledovány – měly by být ?**

Vedlejší produkty dezinfekce (1)

- V roce 1974 – zjištění, že reakcí **dezinfekčního** (oxidačního) **prostředku** (nejčastěji chloru) s **organickými látkami** přítomnými v pitné vodě (prekurzory) → **vznik** organických i anorganických sloučenin, tzv. **VPD**
- Různorodá směs několika set látek různé koncentrace s různým toxickým potenciálem
- **Místně specifické směsi** v závislosti na složení huminových kyselin a dalších prekurzorů v surové vodě a podmínkách v distribuční síti

Vedlejší produkty dezinfekce (2)

- Některé VPD – mohou představovat **zdravotní riziko**
- Laboratorní důkazy – **toxicita, karcinogenita**
- **Průkaz humánní toxicity obtížný** – dlouhá doba latence ve vývoji nádorových onemocnění (nutnost dlouhé expozice), nízká koncentrace těchto látek v PV, neporovnatelnost směsí, rutinní sledování jen několika VPD ...

VPD v bazénové vodě (1)

- Pestřejší směs organických látek – plnicí voda + organické látky a mikroorganismy vnesené koupajícími se osobami
- **1 návštěvník = cca 4 g org. látek** (moč, pot, slizové a mazové sekrety, zbytky kosmetických a opalovacích prostředků ad.)
- VPD – opět různorodá směs stovek látek různé toxicity
- Hygienicky nejvýznamnější :
 - **anorganické a organické chloraminy (vázaný chlor)** – reakcí dusíkatých látek a chloru
 - **trihalogenmethany (THM) a haloctové kyseliny** – reakcí uhlíkatých látek a chloru

VPD v bazénové vodě (2)

- Dezinfekční činidlo na bázi bromu nebo přítomnost bromidů v bazénech dezinfikovaných chlorem (bazény s mořskou vodou; bazény s uměle slanou vodou, pokud je použita mořská nebo méně kvalitní kamenná sůl) → vznik **bromovaných VPD – toxičtější než chlorované VPD**
- Použití jiných dezinfekčních prostředků (ozon, oxid chloričitý) – není dostatek údajů o zdravotním riziku takto vzniklých VPD
- **Prokázaný nežádoucí zdravotní efekt – chloraminy, THM**

Chloraminy („vázaný chlor“)

- Vznik – reakcí chloru s amonnými solemi a močovinou ($\text{N} + \text{Cl} \Rightarrow \text{chloraminy}$)
- Jedná se o **deriváty čpavku**, u nichž jsou atomy vodíku nahrazeny atomy chloru
 - monochloramin NH_2Cl
 - dichloramin NHCl_2
 - trichloramin NCl_3 ,a o chlorované deriváty organických sloučenin dusíku.

Trichloramin - NCl_3

- Látka extrémně dráždíci oči, nos, hltan a bronchy
- Pachový a chuťový práh – **0,02 mg/l**
- Vyprchává z bazénové vody ⇒ **chlorový zápach** typický pro kryté bazény
- **Zdravotní rizika** – zvýšené riziko **astamatu** u dětí navštěvujících bazény v útlém věku (riziko vzrůstá s koncentrací)
 - **respirační a alergická onemocnění** u závodních plavců, plavčků

Trihalogenmethany - THM (1)

- **Vznik** - $C + Cl \Rightarrow THM$
- První identifikace – J. Rook, 1974
- Nejčastější
 - **trichlormethan (chloroform $CHCl_3$)**
 - bromdichlormethan ($CHBrCl_2$)
 - dibromchlormethan ($CHBr_2Cl$)
 - tribrommethan (bromoform $CHBr_3$)
- **Těkavé látky** – mohou být přítomny nejen ve vodě, ale i ve vzduchu krytých bazénů

Trihalogenmethany - THM (2)

- **Poměrné zastoupení ovlivňuje** – teplota, pH, koncentrace huminových látek, koncentrace chloru, reakční doba
- Koncentrace THM – mohou se lišit v závislosti na době odběru po chlorování vody
- K tvorbě **bromovaných THM** – **malé množství bromidů** – brom uvolněný při chloraci reaguje s org. látkami snáze než chlor

Zdravotní rizika THM (1)

- **Toxicita, karcinogenita** - cílovými orgány toxicity jsou játra a ledviny, karcinogenity pak močový měchýř; ovlivnění některých reprodukčních funkcí
- Prokázán **pozitivní vztah výše koncentrace THM** v pitné vodě a **rakoviny močového měchýře u mužů**
- Současné studie – **všechny druhy expozice**, nejen orální (nejobvyklejší)

Zdravotní rizika THM (2)

- Španělská studie – možný vztah **rakoviny moč. měchýře a expozice THM ve vodě** (požití, koupání/sprchování, plavání v bazénech)
- Další španělská studie – **expozice bromovaným THM při plavání v chlorovaných bazénech – zvýšení biomarkerů genotoxicity** (konzistentní u různých testů)
- Mechanismy působení – ?

Limitní hodnoty pro THM

- **Vyhláška č. 252/2004 Sb.** na pitnou vodu
- Limitní hodnota pro **THM** – suma koncentrací 4 nejčastějších THM – **100 µg/l**
- Limitní hodnota pro **chloroform** – **30 µg/l**
- Chloroform – více než 80 % sumy THM → efektivní limit pro sumu THM stanoven níže (cca 40 µg/l)
- **THM v bazénové vodě – nemají LH**

Metodika sledování THM v bazénové vodě (1)

- SZÚ + KHS Praha a Stč. kraj
- Ranní a dopolední odběry bazénové vody z **plaveckých a koupelových (teplota větší než 32° C) bazénů**
- Počet sledovaných bazénů: Praha – 6P a 5K, Stč. kraj – 4P a 4K; **celkem 10 plaveckých a 9 koupelových**
- Měření v místě odběru – teplota, volný a vázaný chlor, celkový organický uhlík (TOC)
- Konzervace vzorků – chlazením
- Vzorkovnice na THM – přidán thiosíran sodný

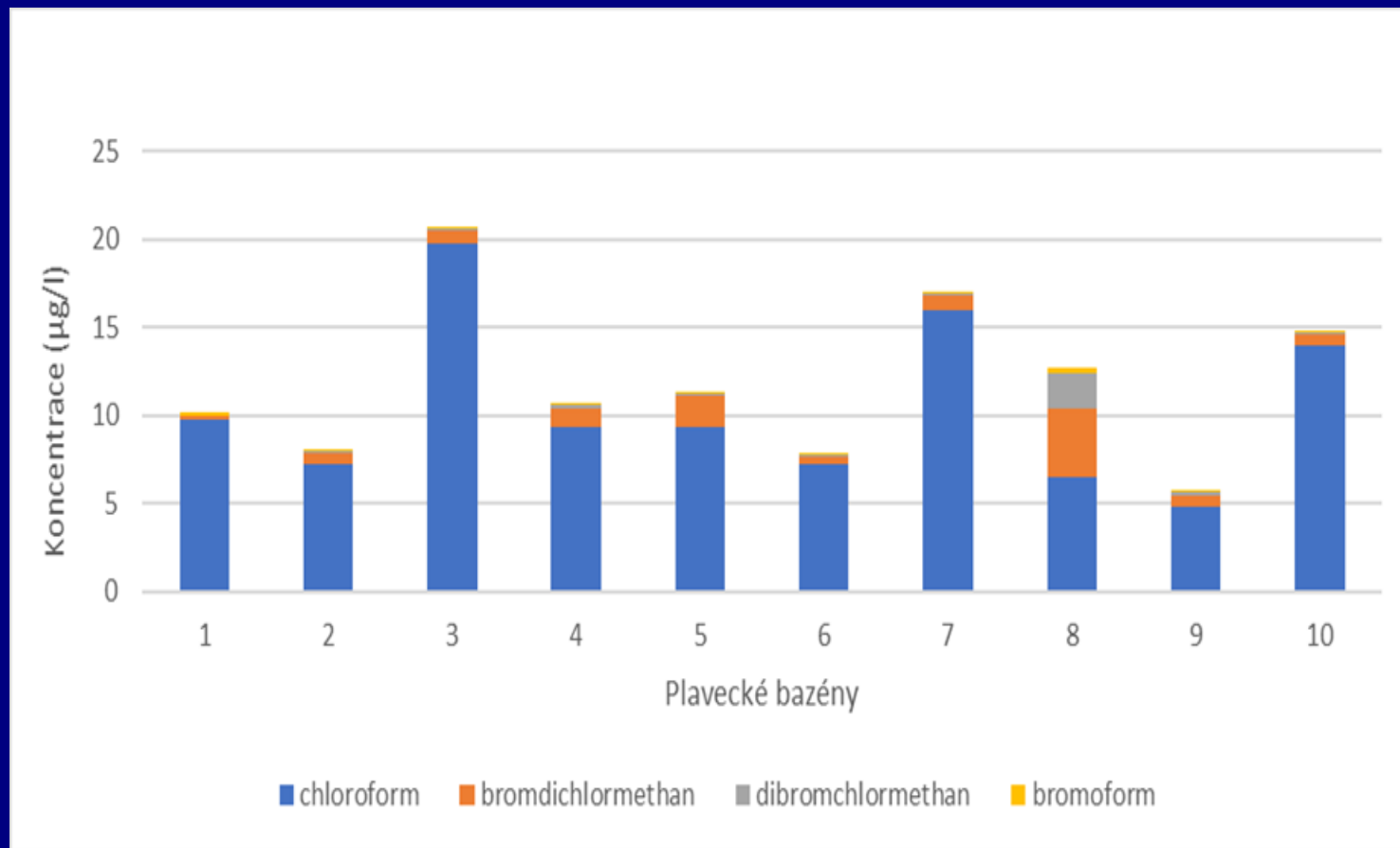
Metodika sledování THM v bazénové vodě (2)

- **Stanovení THM – metoda plynové chromatografie** (přístroj Agilent 6890 Plus s duálním systémem detektorů FID/ECD s koncentrační jednotkou Tekmar 3000 Purge Trap Concentrator, kolona VOCARB 3000)
- **Kinetika tvorby THM** v jednom pražském bazénu – sledování – dvouměsíční odstup od indiv. odběru (leden)
- Odběry během provozní doby (9 – 21 hod) v dvouhodinových intervalech
- Ukazatele teplota, volný a vázaný chlor – provozovatel

Plavecké bazény - výsledky

- Nalezené koncentrace THM velice nízké
- **Suma THM** v rozmezí **5,73 – 20,7 µg/l**
- **Chloroform** v intervalu **4,83 – 19,8 µg/l**
- Koncentrace **ostatních THM**
(bromdichlormethan, dibromchlormethan, bromoform) – **v řádech setin až jednotek µg/l**
- **Vázaný chlor** v rozmezí **0,13 – 0,43 mg/l**
- Překročen 1x – 0,43 mg/l

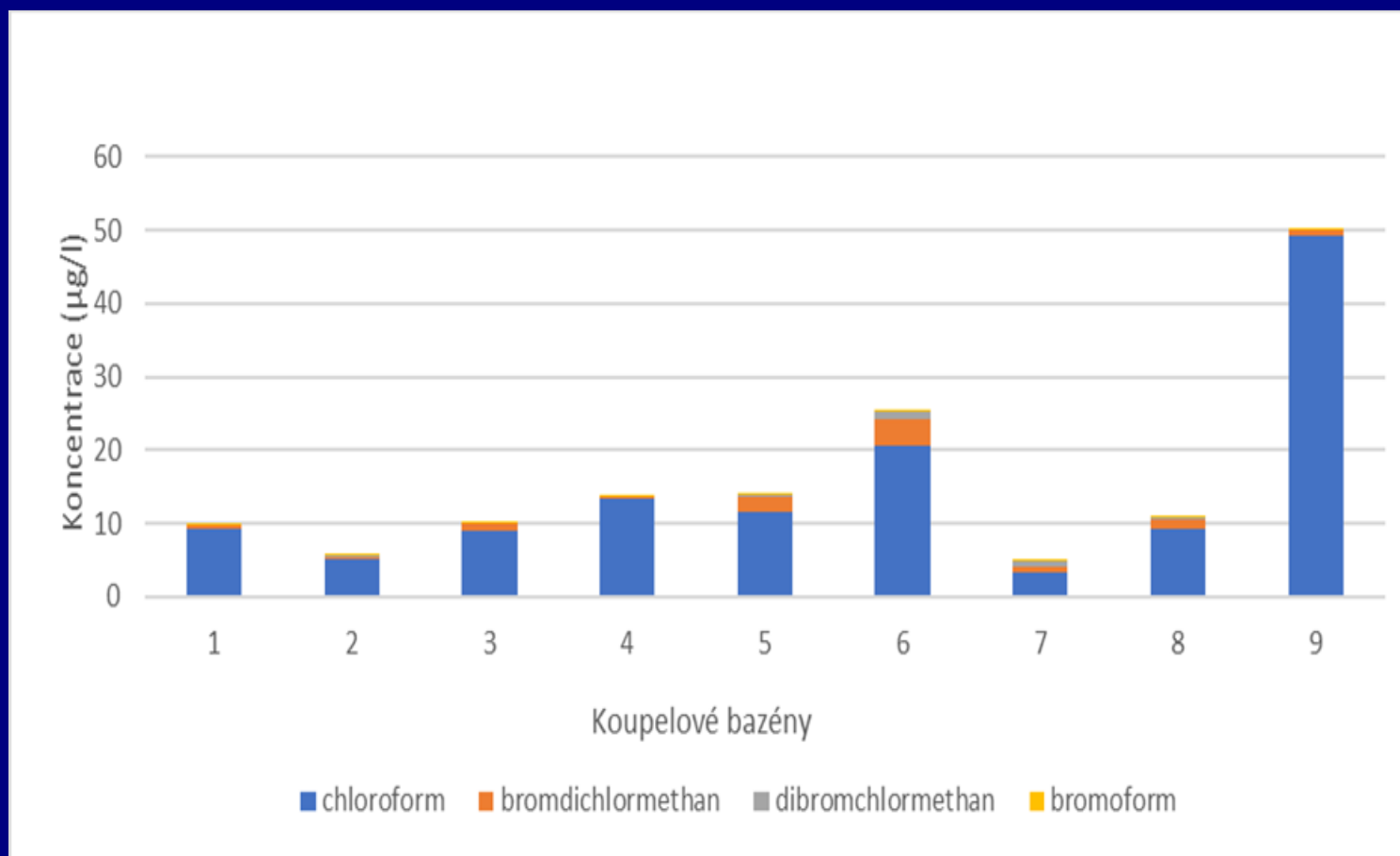
Plavecké bazény - výsledky



Koupelové bazény - výsledky

- Obdobné koncentrace THM
- **Suma THM** v rozmezí **5,21 – 50,08 µg/l**
- **Chloroform** v intervalu **3,25 – 49,15 µg/l**
- Koncentrace **ostatních THM**
(bromdichlormethan, dibromchlormethan, bromoform) – v řádech **setin až jednotek µg/l**
- **Vázaný chlor** v rozmezí **0,1 – > 2,2 mg/l**
- Překročen 3x – > 2,2 – 0,43 – 0,31 mg/l

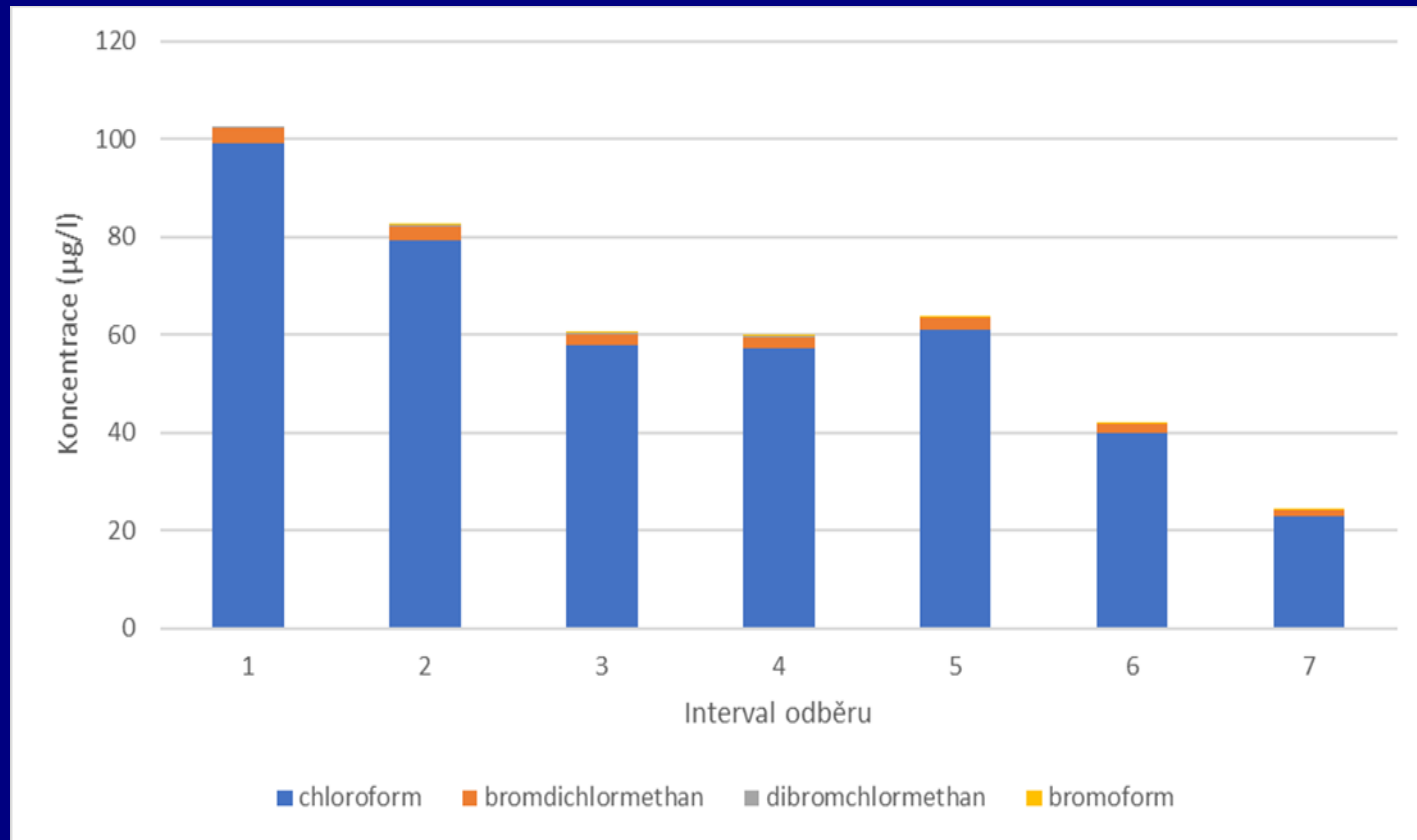
Koupelové bazény - výsledky



Kinetika THM – plavecký bazén

- Během dne – postupný pokles THM
- **Suma THM** v 9 hod **102,64 µg/l (maximum)** – ve 21 hod **24,24 µg/l**
- Odpoledne (13 – 17 hod) – rozmezí cca **60 – 64 µg/l**
- **Chloroform** v 9 hod **99,3 µg/l** – ve 21 hod **23,0 µg/l**
- **Překročení – 6x**
- **Ostatní THM** – bromoform 1x PMS, jinak v řádech setin až jednotek µg/l
- **Vázaný chlor** nepřekročil LH 0,3 mg/l

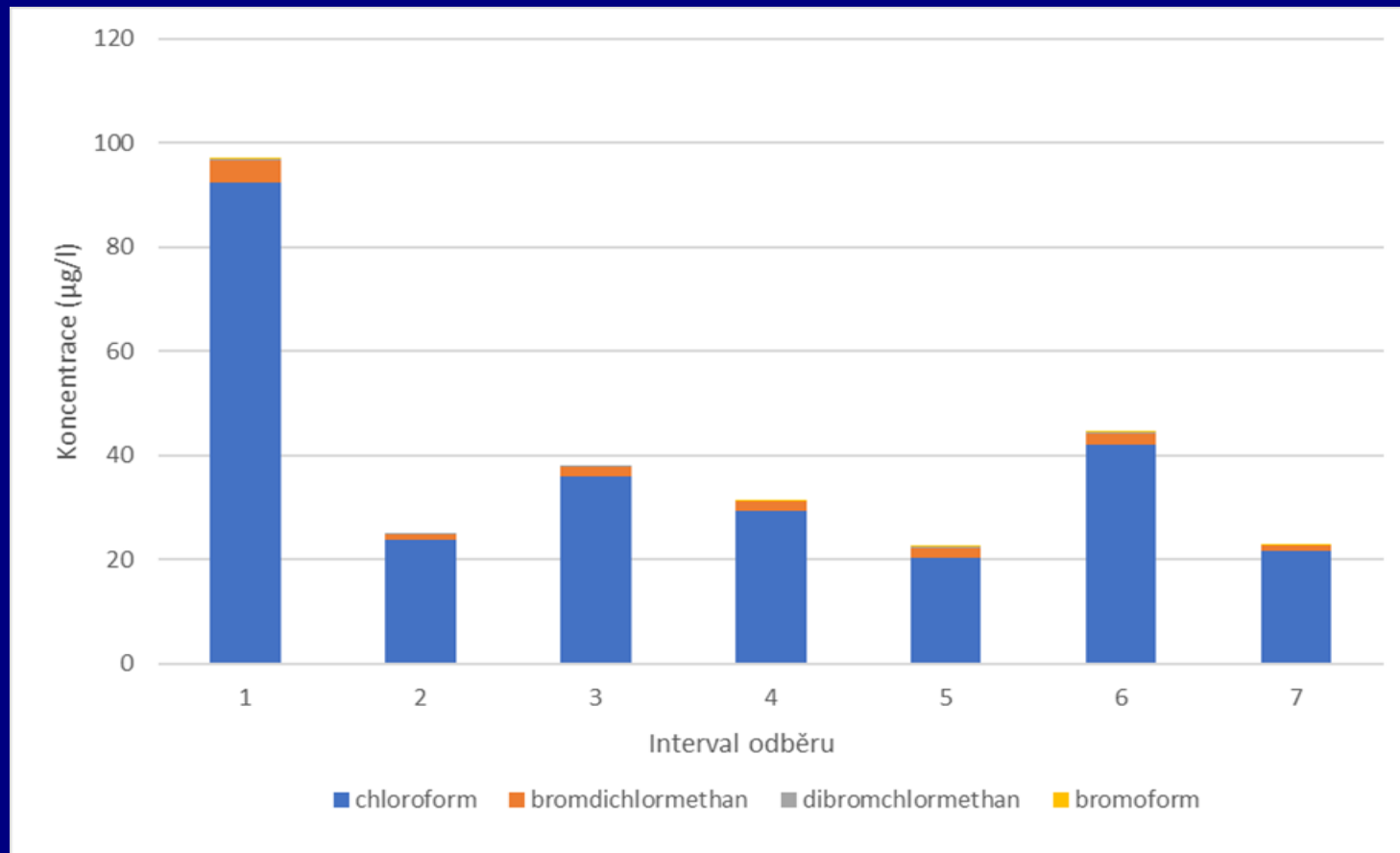
Kinetika THM – plavecký bazén



Kinetika THM – koupelový bazén

- Během dne – kolísavý pokles THM
- **Suma THM** v 9 hod **96,95 µg/l (maximum)** – v 11 hod **25,12 µg/l** – ve 21 hod **22,9 µg/l**
- Výkyvy směrem nahoru ve 13 a 19 hod (**38,04** a **44,47 µg/l**)
- **Chloroform** v 9 hod **92,5 µg/l** – ve 21 hod **21,7 µg/l**
- **Překročení – 3x (92,5 – 36,1 – 42,2 µg/l)**
- **Ostatní THM** – bromoform 2x PMS, jinak v řádech setin až jednotek µg/l
- **Vázaný chlor** nepřekročil LH 0,3 mg/l

Kinetika THM – koupelový bazén



Diskuse

- **Plavecké bazény** – všechny naměřené **hodnoty THM** v bazénové vodě byly **velice nízké**. **Suma THM** ležela v intervalu **5,73 – 20,7 µg/l**, maximum pro chloroform nepřekročilo 20 µg/l
- Nedošlo k překročení LH stanovených pro pitnou vodu, tj. 100, resp. 30 µg/l pro sumu THM a chloroform
- Ukazatel vázaný chlor - překročen 1x (z 10 stanovení)

- **Koupelové bazény** – podobná situace. Suma THM v rozmezí 5,21 – 50,08 µg/l, maximum pro chloroform – 49,15 µg/l (jediné překročení LH)
- Ukazatel vázaný chlor - překročen 3x (z 9 stanovení)

- **Nebyla prokázána závislost** výše koncentrace **THM** na výši koncentrace **vázaného chloru**

Diskuse

- **Kinetika THM – v průběhu dne** množství THM ve vodě obou bazénů (u koupelového s drobnými výkyvy) **klesá** – z celkové sumy THM kolem cca 100 µg/l v 9 hodin ráno až na cca 22 µg/l ve 21 hodin večer; **suma THM byla překročena** pouze **1x u plaveckého** bazénu (102,64 µg/l)
- Jev přesně opačný než předpoklady. **Vysvětlení ?**
- **Koncentrace chloroformu** byly v průměru **výrazně vyšší u plaveckého bazénu** (cca 60 µg/l, překročení u cca 86 % měření) v porovnání s bazénem koupelovým (cca 38 µg/l, překročení u cca 43 % měření)
- **Koncentrace chloroformu a THM v tomto bazénu výrazně vyšší** – nedokonalá technologie úpravy vody?

Závěr

- Cíl studie
 - hodnoty THM v bazénové vodě různých typů bazénů
 - dostatečnost legislativy bazénů z hlediska rizik VPD (legislativní řešení problematiky THM pouze u PV)
- Naměřené koncentrace **THM** většinou **velice nízké** – podobný interval jako u PV → zavádění nového ukazatele **THM do legislativy bazénů a koupališť – neodůvodněné**
- Rozdíly mezi bazény – provedení **plošného šetření** → získání validní **informace o dosažitelných úrovních THM – vztažná hodnota pro provozovatele** bazénů, na kterou se lze dostat dobrou provozní praxí, aby snížil riziko z THM pro koupající se = „**benchmarking**“



Děkuji za pozornost